

2002-193663

Abstract

PROBLEM TO BE SOLVED: To obtain a sintered body composition of a crystal-oriented perovskite compound, that is, a particle-oriented growth structure of a lead-free piezoelectric ceramic material by using a method for which the RTGG method is improved further.

SOLUTION: The sintered body of the lead-free crystal-oriented perovskite compound, of which general formula is denoted as ABO_3 , is obtained. As the ABO_3 , $BaTiO_3$ excels in piezoelectric performance. The crystal-oriented perovskite compound is synthesized by reacting with the main component of ceramic during calcination by using an oriented plate-like particle template resin and in $BaTiO_3$, $Ba_6Ti_{17}O_{40}$ is used as the template resin and $BaCo_3$ and $BaTiO_3$ are used as the other mixed powder. The objective compound is obtained by firstly mixing these powders, in the next process, obtaining a sheet in which the template resin is oriented by e.g. the tape casting, obtaining a thermocompression-bonded bulk sheet by laminating a plurality of cutting sheets and generating an orientation growth reaction by baking.

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11) 特許出願公開番号
特開2002-193663
(P2002-193663A)

(43) 公開日 平成14年7月10日 (2002.7.10)

(51) Int.Cl.⁷
C 0 4 B 35/46
H 0 1 L 41/187
41/24

識別記号

F I
C 0 4 B 35/46
H 0 1 L 41/18
41/22ターム(参考)
J 4 G 0 3 1
1 0 1 B
A

審査請求 未請求 請求項の数17 O L (全 9 頁)

(21) 出願番号 特願2000-389758(P2000-389758)

(22) 出願日 平成12年12月22日 (2000.12.22)

(71) 出願人 000006747

株式会社リコー

東京都大田区中馬込1丁目3番6号

(72) 発明者 秋山 善一

東京都大田区中馬込1丁目3番6号 株式
会社リコー内

(74) 代理人 100079843

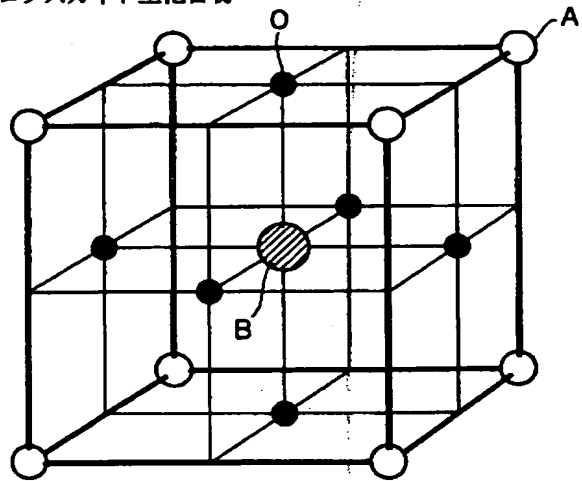
弁理士 高野 明近 (外2名)

Fターム(参考) 4G031 AA04 AA05 AA06 AA11 AA27
AA32 BA10 CA02 CA04 GA01
GA05 GA06

(54) 【発明の名称】 結晶配向ペロブスカイト型化合物の焼結体、該焼結体の製造方法、該化合物に用いられるセラミックス粉体の成形体、及び板状結晶配向ペロブスカイト型化合物

(57) 【要約】

【課題】 RTGG法をさらに改良した方法を用いて非鉛系圧電セラミックス材料の粒子配向成長構造体である結晶配向ペロブスカイト化合物の焼結体組成物を得る。

【解決手段】 一般式が ABO_3 で表される非鉛系の結晶配向ペロブスカイト型化合物の焼結体を得る。上記 ABO_3 としては、 $BaTiO_3$ が圧電性能に優れる。本発明による結晶配向ペロブスカイト型化合物は、配向させた板状粒子のテンプレート樹脂を用いて、セラミック主成分との間で焼成中に反応させることにより合成するもので、 $BaTiO_3$ においては、テンプレート樹脂に $Ba_6Ti_{17}O_{40}$ 、他の混合粉体として $BaCO_3$ 、 $BaTiO_3$ を用いる。まずこれら粉体を混合し、次の工程で例えばテープキャストによりテンプレート樹脂が配向したシートを得、複数枚の切断シートを重ねて熱圧着バルクシートを得、これに焼成を行って配向成長反応を生ぜしめ、目的の化合物を得る。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 一般式が ABO_3 で表される複酸化物による結晶配向ペロブスカイト型化合物の焼結体であって、前記Aは2価の金属元素で、前記Bは4価の金属元素であることを特徴とする結晶配向ペロブスカイト型化合物の焼結体。

【請求項2】 請求項1に記載の結晶配向ペロブスカイト型化合物の焼結体において、ロットゲーリング (Lotgering) 法による平均配向度が30%以上であることを特徴とする結晶配向ペロブスカイト型化合物の焼結体。

【請求項3】 請求項2に記載の結晶配向ペロブスカイト型化合物の焼結体において、該焼結体の理論密度に対する相対密度値が90%以上であることを特徴とする結晶配向ペロブスカイト型化合物の焼結体。

【請求項4】 請求項3に記載の結晶配向ペロブスカイト型化合物の焼結体において、該焼結体の体積の95%以上がペロブスカイト型化合物からなることを特徴とする結晶配向ペロブスカイト型化合物の焼結体。

【請求項5】 請求項1に記載の結晶配向ペロブスカイト型化合物の焼結体において、前記 ABO_3 は、前記Aの金属元素がバリウムであり、前記Bの金属元素がチタンである結晶配向チタン酸バリウムであることを特徴とする結晶配向ペロブスカイト型化合物の焼結体。

【請求項6】 請求項1に記載の結晶配向ペロブスカイト型化合物の焼結体において、前記 ABO_3 は、前記Aの金属元素がバリウムであり、前記Bの金属元素がチタンである結晶配向チタン酸バリウムと、前記A金属元素がストロンチウム、カルシウム、鉛のうちのいずれかからなり、前記Bの金属元素がチタンである化合物の1または複数種類とを含む結晶配向チタン酸バリウム系化合物であることを特徴とする結晶配向ペロブスカイト型化合物の焼結体。

【請求項7】 元素Aと元素Bとを含む複酸化物の板状粉末と、前記元素Aを含む化合物、前記元素Bを含む化合物、及び前記元素A、Bの両方を含む化合物のうち1種以上の化合物粉末とを混合する混合工程と、該混合工程で混合した混合粉末を用いて前記板状粉末が配向したセラミックグリーンを形成する工程と、前記セラミックグリーンに対して熱処理を行うことによって ABO_3 による結晶配向ペロブスカイト型化合物焼結体を合成する焼結工程とを有することを特徴とする結晶配向ペロブスカイト型化合物の焼結体の製造方法。

【請求項8】 請求項7に記載の結晶配向ペロブスカイト型化合物の焼結体の製造方法において、前記板状粉末は $Ba_6Ti_{17}O_{40}$ であり、前記第1の工程で混合する化合物粉末として $BaCO_3$ 及び $BaTiO_3$ 粉末を用い、前記焼結工程で得られる ABO_3 が結晶配向チタン酸バリウム焼結体であることを特徴とする結晶配向ペロブスカイト型化合物の焼結体の製造方法。

【請求項9】 請求項7に記載の結晶配向ペロブスカイ

ト型化合物の焼結体の製造方法において、前記セラミックグリーンの相対密度が60%以上であることを特徴とする結晶配向ペロブスカイト型化合物の焼結体の製造方法。

【請求項10】 元素Aと元素Bからなる複酸化物の板状粉末と、前記元素Aを含む化合物、前記元素Bを含む化合物、及び前記A、Bの両方の元素を含む化合物のうちの1種以上の化合物粉末と、焼結助材とを含む材料により形成されたことを特徴とする結晶配向ペロブスカイト型化合物の焼結体。

【請求項11】 請求項10に記載の結晶配向ペロブスカイト型化合物の焼結体において、前記焼結助材は、ゲルマン酸鉛化合物であることを特徴とする結晶配向ペロブスカイト型化合物の焼結体。

【請求項12】 元素Aを含む化合物、元素Bを含む化合物、及び前記元素A、Bを両方含む化合物のうちの1種以上の化合物の粉末と、前記元素Aと前記元素Bからなる複酸化物の板状粉末とを混合してなるセラミックス粉末を無極性溶媒に分散させた第1の液体を、第2の液体である極性溶媒上に配し、前記第1の液体と前記第2の液体との界面上に前記セラミックス粉末を沈降せしめ、該沈降したセラミックス粉末を乾燥してシート状の成形体とすることを特徴とする結晶配向ペロブスカイト型化合物に用いられるセラミックス粉末の成形体。

【請求項13】 元素Aを含む化合物、元素Bを含む化合物、及び該元素A、Bを両方含む化合物のうちの1種以上の化合物の粉末と、前記元素Aと前記元素Bからなる複酸化物の板状粉末とを混合してなるセラミックス粉末をエアロゾル化し、該エアロゾルをキャリアガスと同時に支持基材に吹き付けることにより、前記セラミックス粉末の堆積物による成形体を得ることを特徴とする結晶配向ペロブスカイト型化合物に用いられるセラミックス粉末の成形体。

【請求項14】 元素Aを含む化合物、元素Bを含む化合物、及び該元素A、Bの両方を含む化合物のうち1種以上の化合物の粉末と、前記元素Aと前記元素Bからなる複酸化物の板状粉末とを混合してなる第1のセラミックス粉末と、前記元素Aを含む化合物、前記元素Bを含む化合物、及び前記元素A、Bの両方を含む化合物のうちの1種以上の化合物の粉末を混合してなる第2のセラミックス粉末とを各々エアロゾル化し、各々の該エアロゾルを交互に、または一定比に混合してキャリアガスと同時に支持基材に吹き付けることにより、セラミックの粉末の堆積物による成形体を得ることを特徴とする結晶配向ペロブスカイト型化合物に用いられるセラミックス粉末の成形体。

【請求項15】 請求項12に記載のセラミックス粉末の成形体を複数積層し、該積層体を熱処理することにより合成されてなることを特徴とする結晶配向ペロブスカイト型化合物の焼結体。

【請求項16】 請求項13または14に記載のセラミックス粉体の成形体に熱処理を行うことにより合成してなることを特徴とする結晶配向ペロブスカイト型化合物の焼結体。

【請求項17】 請求項15または16に記載の結晶配向ペロブスカイト型化合物の焼結体を、結晶配向方位に対応して切り出すことにより得ることを特徴とする板状結晶配向ペロブスカイト型化合物。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は、結晶配向ペロブスカイト型化合物の焼結体、該焼結体の製造方法、該化合物に用いられるセラミックス粉体の成形体、及び板状結晶配向ペロブスカイト型化合物、より具体的には、アクチュエータ、センサに適用できる非鉛系で良好な圧電特性を有する結晶配向ペロブスカイト型化合物に関する。

【0002】

【従来の技術】 従来、 ABO_3 結晶構造を有するペロブスカイト型複合酸化物は、圧電プザー、圧電センサ、圧電アクチュエータなどの電子部品として用いられている。これら材料は、圧電性能の優れた組成物として全て鉛を含む組成物、すなわちチタン酸鉛、またはチタン酸ジルコン酸鉛（PZT）が使われている。

【0003】 近年、環境規制物質として、鉛及びその化合物を用いた電子部品の使用が制限されつつあり、鉛を含まない材料開発が精力的に行われている。上述のPZTを他の材料に置き換えるためには、PZTに同等、さらにはそれ以上の圧電性能を有する非鉛系圧電材料を見出すことが必要である。

【0004】 従来、圧電性能を向上させる材料として、単結晶材料、または圧電性能軸に合わせたセラミックス材料の粒子配向焼成物が提案されている。しかしながら上記単結晶材料はその作製に膨大な費用を要し、コスト面で採算が合わない面があり、当面の早急な代替えにはなり得ない。

【0005】 一方、ペロブスカイト型複合酸化物材料群には、広義にはピスマス層状構造強誘電体やタングステンブロンズ型強誘電体材料がある。これらの材料は、近年、製造技術の向上により粒子配向焼成物として作製することが可能になってきた。例えば、特開平2000-34194号公報には、ピスマス層状構造強誘電体材料を種粒子から反応させる反応性テンプレート粒成長（Reactive Templated Grain Growth：RTGG）法が記載されている。

【0006】 上記のRTGG法は、テンプレート粒子を配向配置させ、そのテンプレート粒子をセラミックス主成分との間でセラミックス焼成中に反応させてなるものであり、テンプレート粒子の配向のため板状粒子が使われる。

【0007】 高い圧電性能を発現させるには、原理的に

結晶構造が単純なものが要求されるが、上述のピスマス層状構造強誘電体やタングステンブロンズ型強誘電体は、その構造の複雑さから低い圧電性能しか得られないという原理的な制約がある。従ってこれら材料を結晶配向させても、Jpn. J. Appl. Phys. Vol. 38 5553 (1999) に示されるようにPZTを凌ぐ特性は得られない。また、ここではタングステンブロンズ型強誘電体材料によるRTGG法の実施が可能であることが示されているだけであり、実際の作製物は得られていない。

【0008】 従って、 ABO_3 結晶構造を有する組成物が最も優れており、この構造で鉛を含まない組成物（添加物として微量な鉛を含む場合もある）における粒子配向が必要になるが、チタン酸バリウム材料は、この要件を満たしうる材料である。Jpn. J. Appl. Phys. Part1, Vol. 38, 5505-5511 (1999) には、チタン酸バリウム単結晶材料を評価し、その特性がPZTより上回ることが示されている。さらに分極処理を施したセラミックス材料を用い、分極軸に対応した各切り出し方位と圧電性能の算出において、理論予測と実験が対応したことが示されている。従って、非鉛系圧電セラミックスとしてチタン酸バリウム系材料を選定し、粒子配向をRTGG法により実施することで、優れた圧電性能を発現させることが可能になる。

【0009】 しかしながら上記の様な試みは、以下の理由により困難であった。すなわち、RTGGに必要な条件は、テンプレート粒子の配向形成であり、その為には板状粒子が必要になる。これは板状粒子がテープキャスティングなどの従来からあるシート成形法において、容易にシート面に対し配向するためである。そのときの板状粒子の定量的記述として、粒子幅に対する厚さの比、即ちアスペクト比が10以上のものが好ましい。しかしながらチタン酸バリウム系では、このような適切な物性値を有する板状粒子が存在しないことが最大の問題であった。

【0010】 J. Am. Ceram. Soc., Vol. 81, 1317-1321 (1998) において、バリウムとチタンの金属酸化物からなるセラミックス材料 $Ba_6Ti_{17}O_{40}$ の板状粒子の報告がなされた。しかし、この粒子では ABO_3 において最適なアスペクト比を満たすことはできない。

【0011】

【発明が解決しようとする課題】 本発明は、上述のごとき実情に鑑みてなされたもので、RTGG法をさらに改良した方法を用いて非鉛系圧電セラミックス材料の粒子配向成長構造体である結晶配向ペロブスカイト化合物の焼結体組成物を得ること及びその作製方法を提供することを目的とするものである。

【0012】

【課題を解決するための手段】 請求項1の発明は、一般式が ABO_3 で表される複酸化物による結晶配向ペロブスカイト型化合物の焼結体であって、前記Aは2価の金

属元素で、前記Bは4価の金属元素であることを特徴とする結晶配向ペロブスカイト型化合物の焼結体である。

【0013】請求項2の発明は、請求項1の発明において、ロットゲーリング(Lotgering)法による平均配向度が30%以上であることを特徴とする結晶配向ペロブスカイト型化合物の焼結体である。

【0014】請求項3の発明は、請求項2の発明において、該焼結体の理論密度に対する相対密度値が90%以上であることを特徴とする結晶配向ペロブスカイト型化合物の焼結体である。

【0015】請求項4の発明は、請求項3の発明において、該焼結体の体積の95%以上がペロブスカイト型化合物からなることを特徴とする結晶配向ペロブスカイト型化合物の焼結体である。

【0016】請求項5の発明は、請求項1の発明において、前記 ABO_3 は、前記Aの金属元素がバリウムであり、前記Bの金属元素がチタンである結晶配向チタン酸バリウムであることを特徴とする結晶配向ペロブスカイト型化合物の焼結体である。

【0017】請求項6の発明は、請求項1の発明において、前記 ABO_3 は、前記Aの金属元素がバリウムであり、前記Bの金属元素がチタンである結晶配向チタン酸バリウムと、前記A金属元素がストロンチウム、カルシウム、鉛のうちのいずれかからなり、前記Bの金属元素がチタンである化合物の1または複数種類とを含む結晶配向チタン酸バリウム系化合物であることを特徴とする結晶配向ペロブスカイト型化合物の焼結体である。

【0018】請求項7の発明は、元素Aと元素Bとを含む複酸化物の板状粉末と、前記元素Aを含む化合物、前記元素Bを含む化合物、及び前記元素A、Bの両方を含む化合物のうち1種以上の化合物粉末とを混合する第1の工程と、前記第1の工程で混合した混合粉末を用いて前記板状粉末が配向したセラミックグリーンを形成する第2の工程と、前記セラミックグリーンに対して熱処理を行うことによって ABO_3 による結晶配向ペロブスカイト型化合物焼結体を合成する第3の工程とを有することを特徴とする結晶配向ペロブスカイト型化合物の焼結体の製造方法である。

【0019】請求項8の発明は、請求項7の発明において、前記板状粉末は $Ba_6Ti_{17}O_{40}$ であり、前記第1の工程で混合する化合物粉末として $BaCO_3$ 及び $BaTiO_3$ 粉末を用い、前記焼結工程で得られる ABO_3 が結晶配向チタン酸バリウム焼結体であることを特徴とする結晶配向ペロブスカイト型化合物の焼結体の製造方法である。

【0020】請求項9の発明は、請求項7の発明において、前記セラミックグリーンの相対密度が60%以上であることを特徴とする結晶配向ペロブスカイト型化合物の焼結体の製造方法である。

【0021】請求項10の発明は、元素Aと元素Bから

なる複酸化物の板状粉末と、前記元素Aを含む化合物、前記元素Bを含む化合物、及び前記A、Bの両方の元素を含む化合物のうちの1種以上の化合物粉末と焼結助材とを含む材料により形成されたことを特徴とする結晶配向ペロブスカイト型化合物の焼結体組成物である。

【0022】請求項11の発明は、請求項10の発明において、前記焼結助材は、ゲルマン酸鉛化合物であることを特徴とする結晶配向ペロブスカイト型化合物の焼結体組成物である。

【0023】請求項12の発明は、元素Aを含む化合物、元素Bを含む化合物、及び前記元素A、Bを両方含む化合物のうちの1種以上の化合物の粉末と、前記元素Aと前記元素Bからなる複酸化物の板状粉末とを混合してなるセラミックス粉末を無極性溶媒に分散させた第1の液体を、第2の液体である極性溶媒上に配し、前記第1の液体と前記第2の液体との界面上に前記セラミックス粉末を沈降せしめ、該沈降したセラミックス粉末を乾燥してシート状の成形体とすることを特徴とする結晶配向ペロブスカイト型化合物に用いられるセラミックス粉末の成形体である。

【0024】請求項13の発明は、元素Aを含む化合物、元素Bを含む化合物、及び該元素A、Bを両方含む化合物のうちの1種以上の化合物の粉末と、前記元素Aと前記元素Bからなる複酸化物の板状粉末とを混合してなるセラミックス粉末をエアロゾル化し、該エアロゾルをキャリアガスと同時に支持基材に吹き付けることにより、前記セラミックス粉末の堆積物による成形体を得ることを特徴とする結晶配向ペロブスカイト型化合物に用いられるセラミックス粉末の成形体である。

【0025】請求項14の発明は、元素Aを含む化合物、元素Bを含む化合物、及び該元素A、Bの両方を含む化合物のうちの1種以上の化合物の粉末と、前記元素Aと前記元素Bからなる複酸化物の板状粉末とを混合してなる第1のセラミックス粉末と、前記元素Aを含む化合物、前記元素Bを含む化合物、及び前記元素A、Bの両方を含む化合物のうちの1種以上の化合物の粉末を混合してなる第2のセラミックス粉末とを各々エアロゾル化し、各々の該エアロゾルを交互に、または一定比に混合してキャリアガスと同時に支持基材に吹き付けることにより、セラミックの粉末の堆積物による成形体を得ることを特徴とする結晶配向ペロブスカイト型化合物に用いられるセラミックス粉末の成形体である。

【0026】請求項15の発明は、請求項12のセラミックス粉末の成形体を複数積層し、該積層体を熱処理することにより合成されてなることを特徴とする結晶配向ペロブスカイト型化合物の焼結体である。

【0027】請求項16の発明は、請求項13または14のセラミックス粉末の成形体に熱処理を行うことにより合成してなることを特徴とする結晶配向ペロブスカイト型化合物の焼結体である。

【0028】請求項17の発明は、請求項15または16の結晶配向ペロブスカイト型化合物の焼結体を、結晶配向方位に対応して切り出すことにより得ることを特徴とする板状結晶配向ペロブスカイト型化合物である。

【0029】

【発明の実施の形態】ペロブスカイト構造は、一般式 ABO_3 で表される複酸化物に見られる結晶構造の一形式で、理想型では立方晶系に属し、単位格子内に化学単位(ABO_3)1個を含む。本発明に係わる $BaTiO_3$ では、高温で上記の理想型を示す。図1は、ペロブスカイト構造の単位格子を示す図で、白球はA、黒球はO、斜線を付した球はBの原子を表す。

【0030】結晶配向ペロブスカイト型化合物の焼結体を得るために、テンプレート粒子(種粒子)として板状粒子を用いる。このテンプレート粒子と反応してペロブスカイト型化合物になる他の粒子をテンプレート粒子に混合し、周知のテープキャストイングや押し出し成形によりこれら混合粉体のシート成形を行う。このとき、板状粒子のアスペクト比が8以上であれば、シート面に対するテンプレート粒子の配向配置が容易に可能になる。

【0031】通常の無配向ペロブスカイト型化合物よりも圧電性能における優位性を出現させるためには、平均配向度を30%以上にすることが好ましい。本発明による配向度の定義は、周知のロットゲーリング(Lotgering)法に従う。ロットゲーリング法により得られた結晶配向セラミックスの結晶配向度F(HKL)は、以下の数式(1)により定義される。

【0032】

【式1】

$$F(HKL) = \frac{\frac{\sum I(HKL)}{\sum I(hkl)} - \frac{\sum I_0(HKL)}{\sum I_0(hkl)}}{1 - \frac{\sum I_0(HKL)}{\sum I_0(hkl)}} \times 100(\%) \quad \dots (1)$$

【0033】上記(1)式において、 $I(HKL)$ は、結晶配向セラミックスにおける結晶面(HKL)からのX線回折強度である。一方、 $I_0(HKL)$ は、上記配向セラミックスと同一化合物で、かつ無配向の多結晶セラミックスにおける結晶面(HKL)からの回折強度である。また $\sum I(HKL)$ は、 $I(111)$ 、 $I(222)$ など、正方晶表示した場合の結晶配向セラミックスにおける各結晶面からのX線回折強度の総和である。

【0034】一方、 $\sum I_0(hkl)$ は、上記無配向の多結晶セラミックスにおける全ての結晶面(hkl)からのX線回折強度の総和である。なお、F(HKL)の値は無配向の場合に0%、全ての結晶子が配向している場合に100%となるように規格化してある。また結晶配向焼結体の相対密度は90%以上であることが望ましい。さらに、テンプレート粒子の残存による ABO_3 以外の結晶相の存在割合は5%以下であることが望ましい。

【0035】本発明の好適な非鉛系圧電セラミックス組

成物はチタン酸バリウムであり、また該チタン酸バリウムにおけるバリウム原子をストロンチウム、カルシウムなどの金属元素と置換させたもの、または微量の鉛元素を含むチタン酸バリウム派生系組成であっても良い。

【0036】図2は、本発明による結晶配向ペロブスカイト型焼結体の作成工程例を説明するための図である。テンプレート粒子(目的の ABO_3 における、A、Bを含む複酸化物1)と、その他最終的に目的とする組成物に対応させた金属を含む化合物群(A、B、またはA及びBを含む化合物2)からなる粉体とを混合する工程(S1)と、この工程(S1)により得られた粉体混合物によってシート状のセラミックグリーンを形成し、該粉体混合物中のテンプレート粒子を配向させる工程(S2)と、最終的に焼結により熱処理して配向成長反応せしめることにより目的とする結晶配向焼結体を得る工程(S4)とが少なくとも実行される。

【0037】後述の実施例にて示すように、チタン酸バリウムを用いる系においては、テンプレート粒子として $Ba_6Ti_{17}O_{40}$ を用い、他の混合粉体として $BaCO_3$ 、及び $BaTiO_3$ 粉末を用いるのがよい。このとき、炭酸バリウム($BaCO_3$)は800℃以上にて酸化バリウムと二酸化炭素に分解する反応を示すため、粉体混合物の均一化のために仮焼処理(S4)を行っておくことが好ましい。

【0038】またチタン酸バリウムのように結晶構造が正方晶の場合で、配向結晶成形体に(111)配向を用いた場合、電界に対する歪みはヒステリシスを伴わないため、更に好適である。

【0039】上記のような3種の物質の熱処理による固相反応においては、セラミックグリーン、すなわち仮焼処理前のシート成形された有機物を含む状態における粉体充填率が重要になる。ここでは、セラミックグリーンを脱バインダー化したときのかさ密度を測定し、その値が本焼成後のセラミックス密度に対する相対値として60%以上の値になるように粉体充填させることが望ましい。

【0040】また、上記の混合工程(S1)において、粉体混合物に先述の固相反応を促進させるための焼結助材(反応助剤)3を加えることも有効である。このような焼結助材3としては、Li、Bi、B、Si、Pb、Geなどの酸化物があり、特に2wt%以下の割合で鉛ゲルマニウム酸化物を添加することが望ましい。

【0041】シート状のセラミックグリーンの成形は、シートキャストイング法(S21)を用いることができる。またセラミックグリーンの充填率を向上させるために、界面沈降法(S22)を用いてもよい。また粉体混合物をエアロゾル化し、搬送気体とともに支持板に吹き付けて粉体混合物を堆積させて膜状の堆積物を得るエアロゾル堆積法(S23)を用いてもよい。またセラミックグリーンを支持基体に用いてもよい。

【0042】そして得られたシート状のセラミックスグリーンを複数枚積層し(S3)、その厚さ方向に対し十分な厚さを稼いだ後焼結することで、結晶配向したバルク状焼結体を得られる(S4)。この焼結体からその配向方位に対応した板の切り出しを行うことで(S5)、あらゆる方位に応じた結晶配向基板が得られる。

【0043】(実施例) 結晶配向ペロブスカイト型化合物としてチタン酸バリウム(111)配向焼結体を用いた実施例について説明する。テンプレート粒子としての $\text{Ba}_6\text{Ti}_{17}\text{O}_{40}$ は次のようにして得た。すなわち、 BaTiO_3 と TiO_2 を6:11のモル比にて採取し、また、同じ重量の NaCl を融材として用いてボールミルで混合し、1150℃、1時間の反応にて板状 $\text{Ba}_6\text{Ti}_{17}\text{O}_{40}$ を得た。この粒子は、幅30μm、厚さ3μm(アスペクト比10)の形状を有していた。

【0044】次にこの $\text{Ba}_6\text{Ti}_{17}\text{O}_{40}$ 、 BaTiO_3 、及び BaCO_3 を1:17:11のモル比にて秤量混合し、トルエンとエタノールの混合有機溶媒中に分散した後、バインダー樹脂としてポリビニルブチラールを用い、可塑剤としてジブチルフタレートを用いて良分散した後にテープキャストによりグリーンシートを得た。

【0045】そして得られた上記のグリーンシートを切断し、所望する厚さに対応した枚数を重ね、熱圧着することでバルクグリーンを形成し、脱バインダー処理の後、仮焼処理を行った。仮焼処理温度は、 BaTiO_3 と BaCO_3 が十分反応する800℃以上の温度を要するが、本実施例では1050℃で2時間の処理を行った。また必要に応じて、この仮焼後のバルク体の緻密化をはかるようにCIP(冷間静水圧成形)処理を行ってもよい。この様な試料を最終的に1350℃2時間の本焼成を行うことで結晶配向チタン酸バリウム焼結体を得た。

【0046】なお、上記の方法にて得た試料の結晶配向に関し、シート成形面に入射したXRDの回折は(111)面に起因する回折ピークが得られ、配向度は60%の値を有していた。

【0047】次に上記の実施例と同様の操作を行い、このときに原料構成やサンプル作成条件等のパラメータを種々変更して結晶配向のチタン酸バリウム焼結体を作成し、圧電性能を電気機械結合係数値によって評価した。製作したサンプルとその製作条件、及び各サンプルの電気機械結合係数値を図3に示す。評価は、 BaTiO_3 の無配向試料の径方向電気機械結合係数値に対して、0以上10%未満を×、10%以上15%未満を△、15%以上20%未満を○とした。なお、図3において、上記実施例の条件及び評価結果は、サンプルNo. 3に該当する。

【0048】サンプルの作成趣旨及び条件は以下のごとくである。

(1) シート成形の際にバインダー量と粉体量の重量比を変化させ、各種セラミックグリーン密度を変化させる。

(2) 仮焼時の温度を850℃~1150℃に変えることで、配向度の異なる種々の試料を作製する。

(3) 本焼成時間を変化させ、相対密度の異なる種々の試料を作製する。

(4) $\text{Ba}_6\text{Ti}_{17}\text{O}_{40}$ 、 BaTiO_3 、及び BaCO_3 のモル比を実施例1における6:1:17から若干ずらして、 BaTiO_3 相以外の第2の相を形成させ、その許容範囲を求める。

【0049】(5) 焼結助材として、ゲルマン酸鉛(PGO)、リチウムビスマス酸化物を $\text{Ba}_6\text{Ti}_{17}\text{O}_{40}$ + BaTiO_3 + BaCO_3 の重量に対し2wt%以下で添加し、各種試料を作製する。

(6) 界面沈降法にてセラミック成形体を作成する。具体的には、以下の操作を行った。無極性溶媒にヘキサン10mlを用い、その中に $\text{Ba}_6\text{Ti}_{17}\text{O}_{40}$ + BaTiO_3 + BaCO_3 の混合粉0.1g重量を分散させた。そして解膠剤としてスパン80等の界面活性剤 1×10^{-4} mol以下を用い、超音波分散機にて懸濁液を得た。この懸濁液を無極性溶媒の水に滴下させ、静止して粉体を沈降させた。そして沈降させた粉体をアルミナシートに転写し、2段階の乾燥工程を経て仮焼を行った。第1の乾燥工程は湿度70%の雰囲気中で6時間の乾燥を行い、第2の乾燥は湿度35%の雰囲気中で6時間の乾燥を行った。以上の操作により膜厚20μmの膜が得られた。膜厚は懸濁液中のセラミックス粉の量と、また用いる容器の底面の面積とによる単純な計算にて制御することができる。上記の工程を繰り返して成形体を得、最終的に1300℃の熱処理を行い試料を得た。

【0050】(7) エアロゾル法によってセラミック成形体を作成する。すなわち、 $\text{Ba}_6\text{Ti}_{17}\text{O}_{40}$ + BaTiO_3 + BaCO_3 の混合粉からなる粉体をエアロゾル化し、キャリアガスに搬送させ、ステンレス基板に堆積させた。熱処理時にはステンレス基板を除去し、最終的に1300℃の熱処理を行って試料を得た。

(8) エアロゾル法による他のセラミック体の成形方法として、 $\text{Ba}_6\text{Ti}_{17}\text{O}_{40}$ をエアロゾル化し、また BaTiO_3 + BaCO_3 をエアロゾル化し、基板上に体積成形する際に両者の同時処理を行った。同様に熱処理時にはステンレス基板を除去し、最終的に1300℃の熱処理を行い試料を得た。

【0051】以上の(1)から(8)の操作の結果、図3に示すサンプルNo. 3、9ないし11、14ないし16において、良好な圧電特性が得られた。このとき、仮焼温度は1050℃、助剤を用いない場合の本焼成温度は1350℃で、その時間は1~2時間のいずれでもよく、バインダと粉体の混合比率(粉体/粉体+バインダ)は0.7、 $\text{Ba}_6\text{Ti}_{17}\text{O}_{40}/\text{BaTiO}_3/\text{BaCO}_3$

O_3 のモル比は1/17/11の条件が良好であった。またサンプルNo. 14では、PGO助剤を用いることにより、本焼成の温度を1300℃に下げることができた。また、サンプルNo. 15では界面沈降によって1300℃の本焼成で良好な特性を得ることができ、またサンプルNo. 16では、エアロゾル法によって1300℃の本焼成によって良好な特性を得ることができた。

【0052】以上の方法にて作製したチタン酸バリウム結晶配向物をシート積層方向と同じ面で切り出すことによって(111)配向シートが得られた。また(100)配向、及び(001)配向については、そのシート面からの適宜角度をもって切り出すことにより各種結晶配向シートを得ることができる。

【0053】また、上記 BaTiO_3 の一部を SrTiO_3 、 CaTiO_3 、または PbTiO_3 のいずれかに置換してもよい。

【0054】

【発明の効果】請求項1の発明によれば、結晶配向ペロブスカイト型化合物の焼結体を提供することができる。請求項2の発明によれば、平均配向度が30%以上である結晶配向ペロブスカイト型化合物の焼結体を提供することができる。請求項3の発明によれば、焼結体の理論密度に対する相対密度値が90%以上である結晶配向ペロブスカイト型化合物の焼結体を提供することができる。

【0055】請求項4の発明によれば、焼結体の体積の95%以上がペロブスカイト型化合物からなる焼結体を提供することができる。請求項5の発明によれば、結晶配向チタン酸バリウムの焼結体を提供することができる。請求項6の発明によれば、ストロンチウム、カルシウム、及び鉛の内の少なくとも一種以上の金属元素を有

する ABO_3 化合物を含む結晶配向チタン酸バリウム系化合物の焼結体を提供することができる。

【0056】請求項7の発明によれば、結晶配向ペロブスカイト型化合物の焼結体の製造方法を提供することができる。請求項8の発明によれば、結晶配向チタン酸バリウム焼結体の製造方法を提供することができる。

【0057】請求項9の発明によれば、焼結体製造方法における熱処理前のセラミックグリーンの好適な相対密度を提供することができる。請求項10の発明によれば、ペロブスカイト型化合物の焼結体組成物を提供することができる。請求項11の発明によれば、ペロブスカイト型化合物の焼結体組成物の材料における好適な焼結助剤を提供することができる。

【0058】請求項12ないし14の発明によれば、結晶配向ペロブスカイト型化合物に用いられるセラミックス粉体の成形体を提供することができる。請求項15及び16の発明によれば、結晶配向ペロブスカイト型化合物の焼結体を提供することができる。請求項17の発明によれば、板状結晶配向ペロブスカイト型化合物を提供することができる。

【図面の簡単な説明】

【図1】 ペロブスカイト構造の単位格子を示す図である。

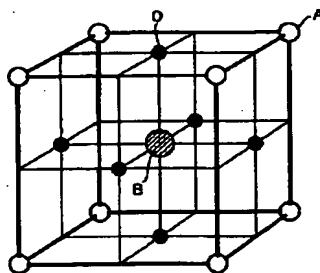
【図2】 本発明による結晶配向ペロブスカイト型焼結体の作成工程例を説明するための図である。

【図3】 原料構成やサンプル作成条件等のパラメータを変更して作成した結晶配向チタン酸バリウム焼結体の評価結果を示す表である。

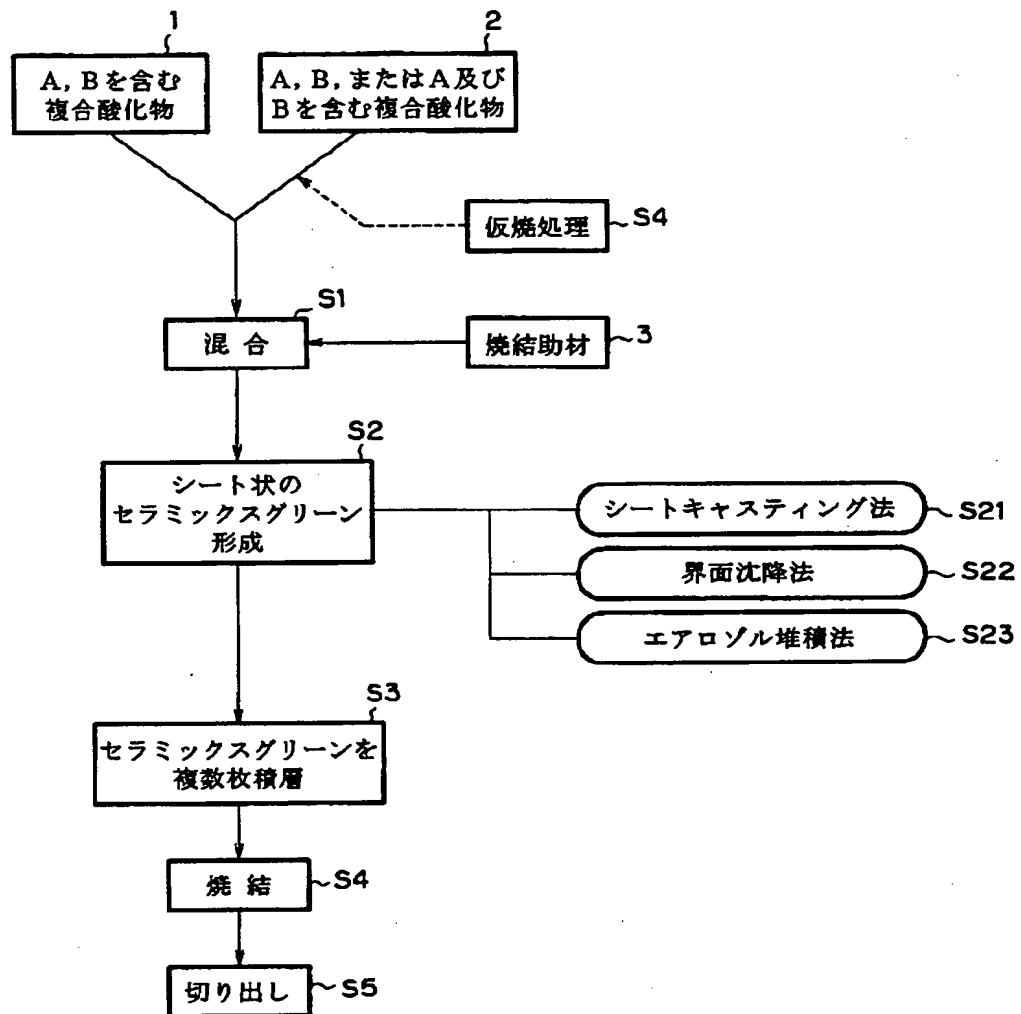
【符号の説明】

1…A、Bを含む複合酸化物、2…A、BまたはA及びBを含む複合酸化物、3…焼結助材。

【図1】



【図2】



【図3】

No	BaCO ₃	BaTi ₃ O ₁₀	BaTiO ₃	配合比	焼成温度 (°C)	本焼成 (%)	時間 (h)	配向度 (%)	焼結体積 (%)	Z軸割合 (%)	グリーンの 相対密度(%)	性能	備考
1	11	1	17	0.7	850	1350	2	30	94	7	60	×	
2	11	1	17	0.7	950	1350	2	40	95	5	60	△	
3	11	1	17	0.7	1050	1350	2	60	96	0	60	○	
4	11	1	17	0.7	1100	1350	2	25	96	0	60	×	
5	11	1	17	0.7	1150	1350	2	10	96	0	60	×	
6	11	1	17	0.6	1050	1350	2	60	91	0	55	×	
7	11	1	17	0.5	1050	1350	2	60	88	0	54	×	
8	11	1	17	0.7	1050	1350	0.5	60	94	0	60	×	
9	11	1	17	0.7	1050	1350	1	60	95	0	60	○	
10	11	1	17	0.7	1050	1350	1.5	60	96	0	60	○	
11	11	1	16.5	0.7	1050	1350	2	50	94	8	60	×	
12	11	1	15.5	0.7	1050	1350	2	25	90	11	60	×	
13	11	1	17	0.7	1050	1300	2	15	96	10	60	×	Li/Bi 助材
14	11	1	17	0.7	1050	1300	2	30	96	9	60	○	PGO 助材
15	11	1	17	0.7	1050	1300	2	40	97	0	73	○	界面活性
16	11	1	17	0.7	1050	1200	2	40	97	0	85	○	エアロゾル
17	-	BaTiO ₃	-	-	BaTiO ₃	1350	2	0	97	-	-	-	基準

※ 混合比＝固体／(バインダ＋固体)

性能：配向基準資料の縦方向電気機械結合係数値にたいして

0以上10%以下 : ×

10%以上15%以下 : △

15%以上20%以下 : ○